

湧水中の15種微量元素・金属濃度の降雨による変動

間中友美, 後藤政幸

Affects of Rainfall on the Concentrations of Fifteen Trace Elements and Minerals in Spring Water Samples

Yumi MANAKA and Masayuki GOTOH

The concentrations of fifteen trace elements and minerals (B, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb and U) in samples of spring water that was usually used as drinking water by local residents were simultaneously analyzed by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) . Water samples were taken once a day for five consecutive days from July 27 to July 31, 2008. On July 27, there was light precipitation (1 mm) .

The following results were observed: low level concentrations of thirteen elements and minerals, except for Fe and Ni, were detected, and Fe and Ni were undetectable. The levels were all below Japan's drinking water-quality standards and environmental water-quality standards. The variations of each element's and mineral's concentrations in five days after the light precipitation were characterized. The concentrations of eleven elements and minerals, except for B, Sb, Pb and Al, had insignificant changes. B concentrations decreased on July 28, the day following the rainfall, and two days later its concentration read close to the basal level. Sb and Pb concentrations increased only on the day after the rainfall and subsequently reached nearly the original level. Al concentrations gradually increased up to four days after the rainfall.

The phenomena explained above may show that the fifteen trace elements and minerals in spring water samples are influenced mainly by the natural geologic environment and environmental contamination from sludge and/or solid waste landfill may not occur.

キーワード : 湧水、降雨、15種微量元素・金属、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)

水道水・環境水水質基準

緒 言

本学周辺には周辺住民が飲用等に利用している湧水がある。その名称および所在地については電子情報により容易に知ることができるが、水質データについての報告はほとんど見られない。前研究¹⁾において、近隣の湧水中について15種微量元素・金属 (B・Al・Cr・Mn・Fe・Ni・Cu・Zn・As・Se・Mo・Cd・Sb・PbおよびU) を誘導結合プラズマ-質量分析 (ICP-MS) 法により測定し報告した。後に本湧水は腐食していた湧水出口等取水口周辺の整備が行われており、水質が変化していることが予想される。

本研究では、改修工事後の湧水について再度分析を行い、前回問題となったSb他の項目について飲用適正の検討を行った。さらに、湧水中の微量元素・金属濃度は周辺の土壌の地質や雨水の浸潤等に影響を受けることが考えられる為、降雨から連続した5日間の湧水について調査し、水質の変動について検討したので報告する。

試料および実験方法

1. 試料の採取

平成20年7月27日より平成20年7月31日までの5日間、湧水 (羅漢の井：市川市国府台) を500mL広口びん (材質ポリプロピレン;PP容器) に採取した。7月27日の採水開始日には、試料採取直後に雨量1mm (船橋観測所資料) の降雨があった。

PP容器等分析に使用した全てのプラスチック製器具 (PPメスフラスコやフッ素樹脂PTFEビーカー他) は、精密洗浄用超高純度洗浄液 (多摩化学工業製TMSCを30倍希釈) 入り容器に1日浸し超純水洗浄を3回行った。さらに1N硝酸 (関東化学製UGR) 水槽に2日間浸し、超純水洗浄で3回洗浄、超純水を満たした密閉容器に2日間浸漬した後、使用直前に超純水洗浄を行った。超純水製造装置はオルガノ製PURELAB Ultraを使用した。超純水水質はTOC<2 µgC/Lであった。

2. 内標準溶液、15種元素・金属標準溶液およびMSチューニング液

1) 内標準溶液：ベリリウム (Be関東化学製原子吸光分析用)、コバルト (Co関東化学製化学分析用)、テルル (Te関東化学製原子吸光分析用)、ロジウム (Rh関東化学製原子吸光分析用) およびタリウム (Tl関東化学製化学分析用) 各1,000 mg/L標準品を希釈して、50 mlPP容器にBe、Co、Te、RhおよびTl各100 µg/L (1%高純度硝酸溶液; 多摩化学工業製超高純度分析用試薬硝酸500 µLに超純水を加えて50 mLにする) 混合内標準溶液を作成した。

2) 15種元素・金属標準溶液：SPEX製XSTC-760A（15種元素・金属標準品）を使用した。本標準品はFe 30 mg/L、B・Al・Cu・Zn 10 mg/L、Mo 7 mg/L、Cr・Mn 5 mg/L、Ni・As・Se・Cd・Pb 1 mg/L、Sb・U 0.2 mg/Lである。本液を希釈して下に示す検量線標準溶液を作成した。Std 0は50 mL PP容器に超純水10 mLと高純度硝酸500 μ Lを加え超純水で50 mLに定容した。Std 1、2および3は、50 mL PP容器に超純水10 mL、高純度硝酸500 μ L およびSPEX製XSTC-760Aを20 μ L、100 μ Lおよび500 μ L加え超純水で50 mLに定容し作成した。

試料名	Std 0	Std 1	Std 2	Std 3
Fe	0	12	60	300
B,Al,Cu,Zn	0	4	20	100
Mo	0	2.8	14	70
Cr,Mn	0	2	10	50
Ni,As,Se,Cd,Pb	0	0.4	2	10
Sb,U	0	0.08	0.4	2

(単位： μ g/L)

3) MSチューニング液：リチウム（Li関東化学製化学分析用）、インジウム（In関東化学製原子吸光分析用）およびビスマス（Bi関東化学製化学分析用）各1,000 mg/L標準品を希釈して、50 mLPP容器にLi、InおよびBi各10 μ g/L（1 %高純度硝酸溶液）混合溶液を作成した。チューニング液の保存は2週間以内とした。また、本溶液作成時に使用したマイクロピペッターチップは高純度硝酸および超純水で十分に洗浄した。

3. 試料の前処理

十分に洗浄した200 mLPTFEビーカーに試料50 mLを入れ、高純度硝酸500 μ Lを加えた後、十分に洗浄したPTFE時計皿で覆い、ホットプレート（約150℃）で沸騰しない程度に約90分間加熱した。試料容量が約45 mLで加熱をやめ室温まで放冷した。酸分解溶液を50 mLPPデジチューブに移し入れ超純水で定容し試験溶液とした。試験溶液中15元素・金属はICP-MSで分析した。ICP-MS分析の装置・条件を以下に示した。

ICP-MS装置は高周波質量分析装置（島津製ICPM-8500）、ICP用自動希釈装置（島津製ADU-1）、オートサンプラー（島津製AS-9）、冷却水循環装置（EYELA製CA-2600）および循環恒温水槽（EYELA製NCB-1200）を使用した。

ICP-MS分析条件

高周波出力：1.2 kW、クーラントガス流量（アルゴンガスAr）：7.0 L/min、プラズマガス流量（Ar）：1.5 L/min、キャリアガス流量（Ar）：0.60 L/min、ネブライザ：コンセントリックネブライザ、試料吸引量：0.5 mL/min、チェンバ：冷却式スコット型チェ

ンバ (2℃ 冷却)、プラズマトーチ: 3 重管ミニトーチ、サンプリング深さ: 5.0 mm、サンプリングインターフェース部: 銅製。

試料中の15元素・金属の定性・定量は上記の5種元素混合内標準溶液および15種元素・金属混合標準溶液による検量線法で行った。15種元素・金属に対応する内標準物質; 定量測定質量数はそれぞれ、BはBe;11、AlはCo;27、CrはCo;52、MnはCo;55、FeはCo;54、NiはCo;60、CuはCo;65、ZnはCo;66、AsはTe;75、SeはTe;82、MoはRh;98、CdはRh;111、SbはRh;121、PbはTl;208 およびUはTl;238である。また、定量モードは全てパルスモード (P) で測定した。

結果および考察

ICP-MS分析による15元素・金属の検量線は全て良好な直線性を得ることができた (前研究¹⁾ とほぼ同等の成績であった)。また、上水試験方法・解説編の自己精度管理²⁾ に従って求めたそれぞれの定量下限値を表1に示した。定量下限値は全ての元素・金属において水道水水質基準値および環境水水質基準値 (表1に記す) の1/100以下の値であり、基準適合性の判定に有効であった。本研究で使用したICP-MSは元素・金属に対して高感度の特徴としており、比較的有機物等の汚染が少なく硬度の低い天然水や水道水中の微量元素・金属の分析については、試料に特殊な前処理を行うことなく極低濃度まで一斉分析できた。

本研究では日常飲用等に利用されている近隣の湧水を降雨開始から5日間 (平成20年7月27日～平成20年7月31日) にわたり採取し、15元素・金属濃度をICP-MS法で一斉分析し、微量金属の降雨による変動を検討した。表1に湧水5日間における15種微量元素・金属濃度の成績を示した。結果は全ての試料の各項目において水道水水質基準値および環境水水質基準値以下であり、本項目に関しては飲用に適していた。前研究¹⁾ の結果 (表1に記す) と比較すると、Sb濃度は前研究で2.26 $\mu\text{g/L}$ であり水道水水質基準値 (2 $\mu\text{g/L}$) を超えていたが、本研究では平均値0.006 $\mu\text{g/L}$ であり約1/400程度に低下した。前研究の結果が水質基準値を超える高濃度であったこと、さらに本研究の結果と比較しても極端に高濃度であったことから、前研究でのSbの高値は何らかの水系・土壤環境汚染の影響を受けていたのかもしれない。またCr (平均値濃度0.49 $\mu\text{g/L}$)、Fe (平均値濃度ND)、Ni (平均値濃度ND) およびCu (平均値濃度0.16 $\mu\text{g/L}$) については、前研究の成績 (Cr 3.42、Fe 7.4、Ni 0.21およびCu 0.40 $\mu\text{g/L}$) と比べ14%、不検出、40%と減少した。一般にCr、FeおよびNiは合金原料、導水管材料、メッキ材料として利用される^{2) 3)}。前研究で本研究よりも高濃度であった原因

表1 本研究および前研究における湧水中の15種元素・金属の濃度（付記：各水質基準値および定量下限値）

採水日	B	Al	Cr	Mn	Fe
平成20年7月27日	236	1.04	0.50	0.02	ND
7月28日	228	1.19	0.49	0.03	ND
7月29日	235	2.11	0.49	0.03	ND
7月30日	234	2.22	0.50	0.03	ND
7月31日	234	1.67	0.48	0.03	ND
平均値±標準偏差	233±3	1.65±0.53	0.49±0.01	0.03±0.01	ND
平成19年8月27日*	171	1.65	3.42	0.07	7.4
水道水水質基準	1000	200	50	50	300
環境水水質基準	1000	なし	50	なし	なし
定量下限値	0.02	0.02	0.03	0.01	0.6

採水日	Ni	Cu	Zn	As	Se
平成20年7月27日	ND	0.16	0.609	0.22	1.1
7月28日	ND	0.16	0.631	0.22	1.2
7月29日	ND	0.15	0.667	0.22	1.1
7月30日	ND	0.16	0.618	0.24	1.2
7月31日	ND	0.16	0.567	0.24	1.2
平均値±標準偏差	ND	0.16±0.00	0.618±0.036	0.23±0.01	1.2±0.1
平成19年8月27日*	0.21	0.40	0.770	0.25	0.8
水道水水質基準	10	1000	1000	10	10
環境水水質基準	なし	なし	なし	10	10
定量下限値	0.01	0.01	0.003	0.01	0.1

採水日	Mo	Cd	Sb	Pb	U
平成20年7月27日	0.03	0.011	0.006	0.039	0.0008
7月28日	0.03	0.010	0.011	0.042	0.0008
7月29日	0.03	0.010	0.004	0.026	0.0010
7月30日	0.03	0.010	0.004	0.025	0.0010
7月31日	0.03	0.010	0.004	0.030	0.0009
平均値±標準偏差	0.03	0.010±0.000	0.006±0.003	0.032±0.008	0.0009±0.0001
平成19年8月27日*	ND	ND	2.260	0.050	0.0010
水道水水質基準	70	10	2	50	2
環境水水質基準	70**	10	20**	10	2**
定量下限値	0.01	0.005	0.002	0.002	0.0005

NDは「検出せず」を示す。

（濃度：μg/L）

*：著者らによって行われた前研究¹⁾の成績である。

**：指針値である。

として、湧水出口周辺の整備が行われる以前に導水管材、メッキ材およびその他の材料の腐食による影響があったことが考えられた。このように湧水の取水口および周辺環境の改修工事により、微量元素・金属の汚染はかなり改善されたと考えられた。しかし、B、MoおよびCd濃度は微量ではあるが増加した。明確なことは言及できないが、工事による影響を考えるべきかもしれない。

湧水中15微量元素・金属濃度の降雨後の変動を観察した。B、Al、SbおよびPb以外の11項目の元素・金属濃度は、降雨開始から5日間の試料について、ほとんど変化はみられなかった。B、Al、SbおよびPbについて、降雨による影響を図1に示した。B濃度については降雨から24時間以内に一時的に減少した。Bは地球上に広く分布し、ほとんどの岩石や天然水中に微量ながら含まれている²⁾。このことから、自然水中のBは他の元素・金属と異なり、

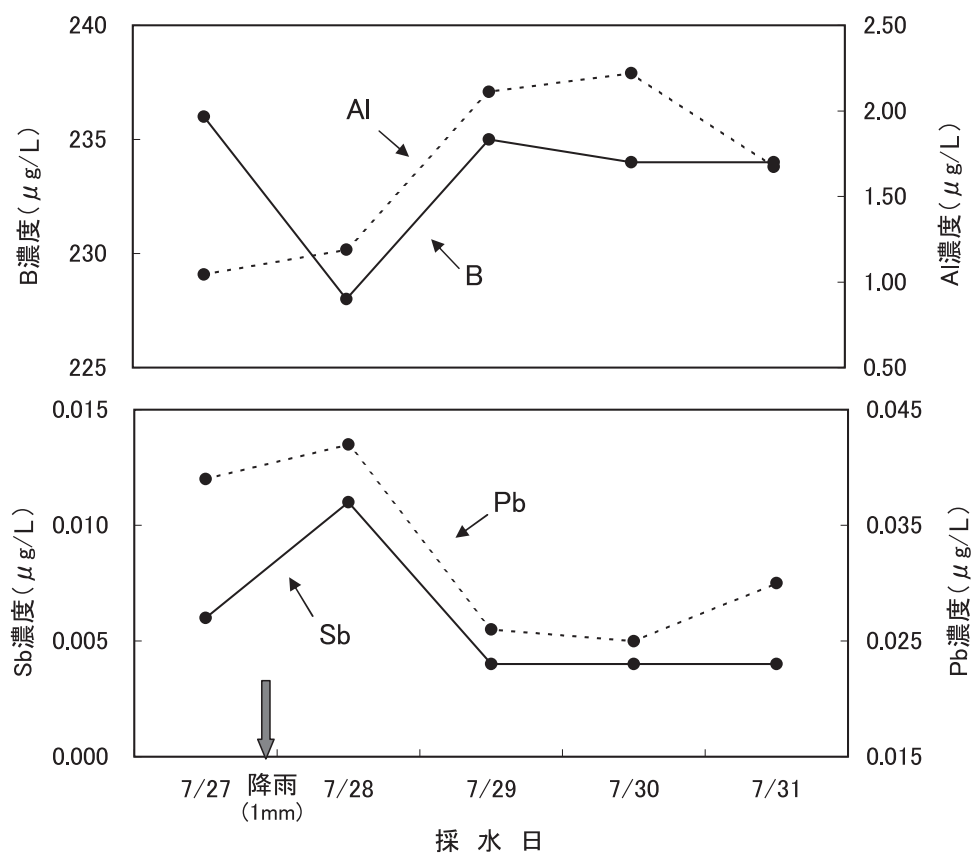


図1 降雨後における湧水中のB、Al、SbおよびPb濃度 ($\mu\text{g/L}$) の変動。

一般的に高値を示すといわれており、本研究においてもその傾向が認められた。B濃度の低下は雨水による一時的な希釈による変動であると考ええる。一方、Al、Sb、およびPb濃度については増加する傾向がみられた。Al濃度は調査期間中の数日にかけて緩やかに増加し、降雨4日後には低下した。またSbおよびPb濃度は降雨から24時間以内の急激な増加を示し、後には速やかに低下した。いずれの元素・金属濃度とも変動は一般的な自然水中の濃度の範囲であり、水系・土壌・大気環境汚染などが起因となるような何らかの特別な事柄による水質汚染ではなく地質由来のものであると判断できた。Alは地球上に広く分布し、ケイ酸アルミニウム、酸化アルミニウムなどとして土壌中に存在するとされている²⁾。また土壌由来のAlは酸性化によって溶出することが考えられる。本研究では降雨による地質浸透水のpHの変化が、Al濃度の増加原因であったのかもしれない。この件についてはpHの測定と併せた詳細な追試が必要である。Sbは底質中で56%以上がFeやAlと結合しているとされている³⁾。本実験のSb濃度の増加は一時的ではあるものの、Al濃度の増加傾向と関係していると考えられる。Sb濃度の急激な変動の原因については不明であるが、底質、岩盤類あるいは古層等の地球科学的反応が関係しているかもしれない。同様にPbも降雨翌日に一時的に若干濃度の増加がみられた。

先に述べたように、増加または減少傾向を示した4元素・金属以外のCr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、CdおよびU濃度については大きな変動がみられなかった。本研究では、短期間の調査であり、また降雨時の一日降水量が少なかったこととあわせ、大きな変動を観察することはできなかった。今後、このようなヒトの健康に影響を与える微量元素・金属について長期にわたる継続観察が必要である。

結 論

ICP-MS法を用いて、降雨後連続した5日間の湧水中の15種微量元素・金属（B・Al・Cr・Mn・Fe・Ni・Cu・Zn・As・Se・Mo・Cd・Sb・PbおよびU）濃度を測定した。その結果、FeおよびNiは検出下限値以下であったが、他の13元素・金属について低濃度検出した。全ての試料および項目において水道水水質基準値および環境水水質基準値（Mo、Sb、Uは指針値）以下であった。調査期間中の湧水中15元素・金属濃度の変動にはそれぞれ特徴がみられた。B、Al、SbおよびPb以外の11元素濃度については、ほとんど変動はみられなかった。Bは降雨翌日一時的に濃度が低くなり翌々日にはほぼ降雨前の状態になった。SbおよびPbは逆に降雨翌日一時的に濃度が高くなり、その後調査開始時の状態になった。また、Alは観

察期間中降雨後に緩やかに上昇し、4日後に低下する傾向が観察された。減少または増加傾向を示した4種微量元素・金属（B、Al、SbおよびPb）については、低濃度における変化であり、何らかの水系・土壌・大気環境汚染が影響しているものではなく、いずれも地質由来のものと判断された。このように湧水中の微量元素・金属濃度が降雨による一時的な変動を示した理由として、小雨による通常濃度の希釈や地質からの元素・金属の微量溶出が考えられた。

謝 辞

本報の作成にあたりご協力下さいました本学 言語・文学系 外国語・外国文学研究室 田中レベッカ准教授に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 後藤政幸・間中友美・古畑公、誘導結合プラズマ-質量分析計による水道水・湧水中の15元素・金属の一斉分析、和洋女子大学紀要（第48集）家政系編、21-28（2008）
- 2) 日本水道協会、上水試験方法・解説編2001年版、5-14、366-445（2001）
- 3) 日本薬学会、衛生試験法・注解2005、727-751、（2005）